

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 F 8/34

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 53 144 A 1

①

# Offenlegungsschrift 26 53 144

②

Aktenzeichen:

P 26 53 144.2

②

Anmeldetag:

23. 11. 76

④

Offenlegungstag:

24. 5. 78

⑩

Unionspriorität:

⑩ ③ ③

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von modifiziertem Polybutadien

⑦

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦

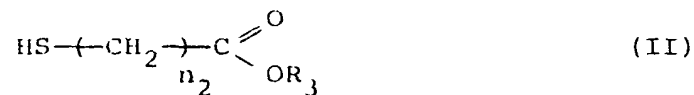
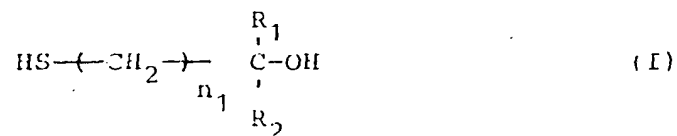
Erfinder:

Witte, Josef, Dr., 5000 Köln; Marwede, Günter, Dr., 5090 Leverkusen;  
Bartl, Herbert, Dr., 5074 Odenthal

DE 26 53 144 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Mercaptanen modifiziertem Polybutadien mit einem 1,2-Doppelbindungsanteil von 30-60 %, und Viskositätszahlen  $[\eta]$  von 0,8 bis 1,3 dl/g (gemessen in Toluol bei 25°C), dadurch gekennzeichnet, daß man das Polybutadien in Lösung mit Mercaptanen der allgemeinen Formeln I und II



in der

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Wasserstoff oder gleich oder verschieden einen geradkettig oder verzweigten Alkyl- oder Arylrest darstellen und

$n_1$  Zahlen von 1-4 und

$n_2$  Zahlen von 1-5 bedeuten,

umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Mercaptanen zu 1,2-Doppelbindungen

des Polybutadiens 0,1 bis 0,6 beträgt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungskomponente 50-150°C beträgt.
4. Mit Mercaptanen modifiziertes Polybutadien, hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 3.

Le A 17 595

- 14 -

809821/0467

Verfahren zur Herstellung von modifiziertem  
Polybutadien

Es ist bekannt, daß sich Mercaptane an Butadienpolymerisate addieren lassen. Ferner ist bekannt, daß diese Addition an 1,2 - Doppelbindungen wesentlich rascher verläuft, als an 1,4 - Doppelbindungen des Polybutadiens.

Da bei diesen Reaktionen erhebliche Schwierigkeiten z.B. in der Molekulargewichtseinteilung durch unkontrollierbare Vernetzungsreaktionen oder durch weitgehenden Abbau und durch Geruchsbelästigung infolge unvollständigen Umsatzes auftreten, konnten sich solche Mercaptan-modifizierten Polymerisate bisher technisch nicht durchsetzen.

Andererseits besteht großes technisches Interesse an polar modifiziertem Polybutadien, z.B. für den Einsatz in Kieselsäure enthaltenden Kautschukmischungen. Reine Kohlenwasserstoffelastomere wie Polybutadien, Polyisopren oder SBR sind mit hochaktiven Kieselsäuren sehr schlecht verträglich und ergeben Vulkanisate mit unzureichenden Eigenschaften. Man hat versucht diese Probleme durch Verwendung von Verarbeitungshilfsmitteln zu lösen. Die Zugabe beispielsweise

Le A 17 595

809821/0467

von Merkaptosilanen als Verarbeitungshilfsmittel verbessert zwar die Verträglichkeit von Polybutadien mit Kieselsäure, jedoch müssen diese sehr teuren Verbindungen in Mengen von 10 % und mehr bezogen auf Kautschuk eingesetzt werden. Dadurch werden diese Schwierigkeiten weder wirtschaftlich noch technisch befriedigend gelöst.

Die Addition von Thioglykol an Polybutadien enger Molgewichtsverteilung mit einem 1,2-Doppelbindungsanteil von 6-12 % ist in der DT-OS 1 816 394, die Addition von Mercaptoaminen in der DT-OS 1 910 177 beschrieben. In beiden Fällen soll die Addition bevorzugt an 1,4-Doppelbindungen des Polybutadiens erfolgen. Die dort beschriebenen Reaktionen verlaufen unvollständig, so daß infolge der Geruchsbelästigung durch nicht umgesetztes Mercaptan die Aufarbeitung in der Technik sehr erschwert ist. Wie eigene Untersuchungen ergeben haben, ist darüber hinaus der Einsatz von Polybutadien mit 6-20 % 1,2-Doppelbindungsanteil und Addition von Mercaptanen die Gefahr von unerwünschter Vernetzung sehr hoch. Unter technischen Bedingungen ist eine Gelbildung nicht zu vermeiden. Solche Produkte zeigen eine sehr stark verminderte Plastizität und lassen sich nach den üblichen Methoden der Kautschuktechnologie nicht verarbeiten.

Polybutadien mit hohem Anteil z.B. 80 % und mehr 1,2-Doppelbindungen addiert Mercaptane wie 2-Merkapto-Äthanol und Thioglykolsäure sehr rasch und vollständig. Diese Additionsprodukte haben aber eine zu hoch liegende Glas-temperatur ( $T_g$ ) und sind für den Einsatz als Synthesekautschuk daher unbrauchbar.

Le A 17 595

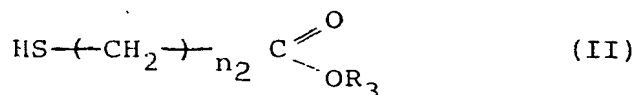
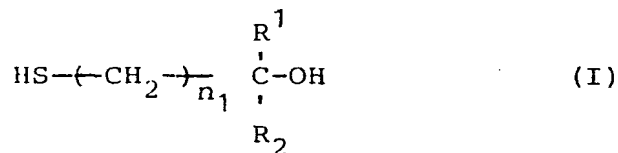
- 2 -

809821/0467

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von polar modifiziertem unvernetztem Polybutadien mit gutem Verarbeitungsverhalten und ausreichend tiefer Glasktemperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von mit Mercaptanen modifiziertem Polybutadien mit einem 1,2-Doppelbindungsanteil von 30-60 %, vorzugsweise mit 40 bis 50 % und Viskositätszahlen  $[\eta]$  von 0,8 bis 1,3 dl/g (gemessen in Toluol bei 25°C), dadurch gekennzeichnet, daß man das Polybutadien in Lösung mit Mercaptanen der allgemeinen Formel I und II



in der

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$       Wasserstoff oder gleich oder verschieden  
einen geradkettig oder verzweigten Alkyl-  
oder Arylrest darstellen und

$n_1$       Zahlen von 1-4 und

$n_2$       Zahlen von 1-5 bedeuten, umgesetzt.

Die Mercaptoverbindungen der allgemeinen Formel 1 und 2 werden in solchen Mengen eingesetzt, daß das Molverhältnis von Mercaptan zu 1,2-Doppelbindungen des Polybutadiens 0,1 bis 0,6, bevorzugt 0,2 bis 0,4, beträgt.

Der Doppelbindungsanteil von 30-60 % im Polybutadien ist nicht kristisch und stellt nur eine technisch sinnvolle Größenordnung dar. Wenn der Doppelbindungsanteil unter 30 % absinkt, besteht Vernetzungsgefahr und es könnte eine unvollständige Umsetzung eintreten. Steigt der Doppelbindungsanteil weit über 60 % an, entstehen nach durchgeführter Modifikation Produkte mit zu hohen Glastemperaturen.

Als Mercaptane der Formel (I) seien bevorzugt Verbindungen erwähnt, in denen  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff,  $C_{1-3}$  Alkyl oder Phenyl bedeuten. Als Alkylrest seien besonders Methyl und Äthylreste hervorgehoben. Beispielhaft sei 2-Mercapto-äthanol, 2-Mercaptoisopropanol, 1-Phenyl-2-mercaptoäthanol, 3-Mercaptopropanol und 4-Mercaptobutanol erwähnt.

Als Mercaptaneder Formel (II) seien bevorzugt Verbindungen erwähnt, in denen  $R_3$  Wasserstoff oder einen  $C_{1-4}$  Alkylrest wie Methyl, Äthyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl darstellt. Beispielhaft seien Thioglykolsäure und Thioglykolsäureester erwähnt.

Die Herstellung von Butadienpolymerisat mit 1,2-Doppelbindungsanteil ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise durch Einsatz von n-Butyllithium sowie bestimmter Mengen von Donatoren (Glykoldimethyläther, N,N'-Tetramethyläthylendiamin) erfolgen.

Le A 17 595

- 4 -

809821/0467

Die Umsetzung des Polybutadiens mit den Mercaptanen der allgemeinen Formel (I) und (II) wird in inerten Lösungsmitteln, bevorzugt Kohlenwasserstoffen wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Toluol durchgeführt, wobei die Polymerkonzentration bevorzugt 10-30 % beträgt.

Die Reaktion erfolgt radikalisch und wird daher durch Radikale-bildende Verbindungen, wie z.B. Alkylhydroperoxide, Dialkylperoxide, Diacylperoxide oder Azoverbindungen gestartet und geregelt. Bevorzugt wird Azodiisobuttersäurenitril als Initiator eingesetzt.

Die Reaktion wird je nach der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators bei 50-150°C durchgeführt. Bei Einsatz von Azodiisobuttersäurenitril (AIBN) arbeitet man bevorzugt in einem Temperaturbereich von 60-90°C.

Die Reaktionszeit beträgt bis zum vollständigen Umsatz des Mercaptans normalerweise zwei bis fünf Stunden in Abhängigkeit von der angewendeten Reaktionstemperatur. Nach beendetem Umsatz wird der Polymerlösung ein üblicher Stabilisator wie z.B. 4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol oder 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethyldiphenylmethan in Mengen von 0,1-1 %, bezogen auf das Polymerisat, zugesetzt.

Die Isolierung des modifizierten Polybutadiens erfolgt durch Fällung mit einem Nichtlösungsmittel z.B. Methanol, Äthanol oder Isopropanol. Technisch entfernt man das Lösungsmittel bevorzugt durch Wasserdampfdestillation.



8

Das Polymerisat wird auf üblichen Wegen z.B. im Trockenschrank oder mit Hilfe einer Schneckenmaschine getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich auf den in der Kautschukindustrie üblichen Maschinen wie Mischwalzen, Knetern und Kalandern verarbeiten und werden bevorzugt in kieselsäurehaltigen Mischungen eingesetzt.

Diese Mischungen finden beispielsweise Verwendung zur Herstellung von Laufflächen für Winterreifen und "off the road"-Reifen. Des weiteren werden die erfindungsgemäßen polar modifizierten Butadienpolymerisate in Kieselsäurehaltigen Haftmischungen, z.B. für Stahlkord eingesetzt. Dabei kann auf den Zusatz spezieller Haftmittel verzichtet werden.

Beispiel 1

In einem Rührgefäß wird unter Ausschluß von Luftsauerstoff eine Lösung von 4000 g Polybutadien mit 42 % 1,2-Doppelbindungsanteil und einer Viskositätszahl  $[\eta] = 0,9$  (in Toluol bei 25°C) in 22 kg Toluol vorgelegt. Anschließend gibt man unter Rühren 440 g 2-Mercaptoäthanol zu und erwärmt auf 75°C. In diesen Ansatz wird eine Lösung von 8 g Azodiisobuttersäurenitril (AIBN) in 500 g Toluol zugegeben. Man hält unter Rühren eine Reaktionstemperatur von 75°C 5 Stunden aufrecht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt eine Lösung von 12 g 2,2'-Dihydroxy-3,3-di-tert.-butyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan, in 100 g Toluol gelöst, zu. Das Lösungsmittel wird durch Wasserdampfdestillation entfernt. Die wasserfeuchten Polymerisatkrümel werden in Vakuum bis 60°C getrocknet. Man erhält 4400 g getrocknetes Polymerisat; das entspricht einer Ausbeute von 99 %.

Schwefel gefunden: 4,0 %

Schwefel berechnet: 4,0 %

Der Umsatz beträgt 100 %

Die Viskositätszahl  $[\eta]$  ist 0,97 dl/g in Toluol bei 25°C

ML-4' 100°C = 50 (nach ASTM 927 -5 T)

Defo H/E = 850/33 (nach DIN 53 514)

Glasübergang  $T_g = -42^\circ\text{C}$  (Thermodifferentialanalyse)

Beispiel 2

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Mengen Thioglykolsäure mit einem Poly-

10

butadien mit einer Viskositätszahl  $[\eta]$ , (Toluol bei 25°C) = 0,88 und einem 1,2- Doppelbindungsanteil von 50 % umgesetzt.

## Ansatz

Toluol	1700 g
Polybutadien	300 g
Thioglykolsäure	variiert
Temperatur	75°C
AIBN	1,0 g
Reaktionszeit	7 h

Die Reaktionsprodukte wurden mit Methanol gefällt und bis 60°C in Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## Ergebnisse

Versuch Nr.	Thioglykolsäure g	$[\eta]$ dl/g <sup>+</sup>	S gef. %	S ber. %
1	26	1,25	2,7	2,7
2	46	1,24	4,5	4,6
3	67	1,24	6,1	6,2

+ in Toluol bei 25°C

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde ein Polybutadien mit  $[\eta]$  = 1,03 dl/g, (Toluol bei 25°C) und 40 % 1,2-Doppelbindungsanteil mit Thioglykolsäurebutylester umgesetzt.

11

## Ansatz

Toluol	1600 g
Polybutadien	430 g
Thioglykolsäurebutylester	variiert
Temperatur	75°C
AIBN	1,6 g
Reaktionszeit	7 h

Die Reaktionsprodukte wurden mit Methanol gefällt und im Vakuum bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## Ergebnisse

Versuch Nr.	Thioglykolbutylester g	$[\eta]$ dl/g Toluol, 25°C	S gef. %	S ber. %
1	45	1,3	2,0	2,0
2	60	1,3	2,6	2,6
3	80	1,4	3,2	3,3

Vergleichsversuche

Unter den im Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden Polybutadiene mit unterschiedlichem 1,2-Doppelbindungsanteil mit 2-Mercaptoäthanol umgesetzt.

## Ansatz

Toluol	800 g
Polybutadien mit verschiedenen 1,2 Anteilen	200 g

Mercaptoäthanol	25 g
Temperatur	75°C
AIBN	0,8 g
Reaktionszeit	7 h

Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Methanol-Fällung

#### Ergebnisse

Versuch Nr.	Polybutadien 1,2-Doppelbdg. %	$[\eta]$ dl/g Toluol, 25°C	S. gef. %	S. ber. %
1	1 <sup>a)</sup>	vernetzt	0,5	4,6
2	10 <sup>b)</sup>	vernetzt	0,9	4,6
3	40 <sup>c)</sup>	1,8	4,5	4,6

a) Ni - Typ, ML-4' / 100°C = 35, 1 % 1,2-Doppelbindungsanteil

b) Li - Typ, ML-4' / 100°C = 35, 8 % 1,2-Doppelbindungsanteil

c) Li + Donator - Typ, ML-4' / 100°C = 35, 40 % 1,2-Doppelbindungsanteil

#### Beispiel 4 - Verarbeitung und Vulkanisation

Ein Polymer gemäß der Erfindung mit einer Mooney-Viskosität ML-4' = 47 und einem Schwefelgehalt von 4 % wurde zum Vergleich mit einem Polybutadien mit 40 % 1,2-Gehalt der Doppelbindungen und mit einem cis-1,4-Polybutadien

in der folgenden Rezeptur untersucht, die typisch für eine mit hochaktiver Kieselsäure gefüllte Mischung ist:

Polymer	100
Hochaktive Kieselsäure <sup>1)</sup>	90
Polyäther-Weichmacher <sup>2)</sup>	25
Naphthenischer Weichmacher <sup>3)</sup>	25
Zinkstearat	3
Alterungsschutzmittel <sup>4)</sup>	2
Alterungsschutzmittel <sup>5)</sup>	1
Schwefel	3,0
Beschleuniger <sup>6)</sup>	1,8
Beschleuniger <sup>7)</sup>	0,2

- 1) = Vulkasil S (R)  
 2) = Desmophen 3900 (R)  
 3) = Ingraplast S (R)  
 4) = Vulkanox AFD (R)  
 5) = Vulkanox DS (R)  
 6) = Vulkacit DM (R)  
 7) = Vulkacit D (R)

Die Mischung wurde wie üblich auf einer Laborwalze hergestellt und anschließend bei 150°C vulkanisiert. Bei optimaler Heizzeit (30') wurden mit dem erfindungsgemäß hergestellten Polymer (Mischung A) folgende physikalischen Werte erhalten:

	A <sup>1)</sup>	B <sup>2)</sup>	C <sup>3)</sup>
Zugfestigkeit (MPa)	14,5	5,0	7,5
Bruchdehnung (%)	500	150	200

- 14 -

	A <sup>1)</sup>	B <sup>2)</sup>	C <sup>3)</sup>
Modul bei 300 % Dehnung (MPa)	7,2	-	-
Härte bei 23°C (Shore A)	71	65	78
Strukturfestigkeit n.Pohle (N)	200	100	100

1) erfindungsgemäßes Polymer

2) Polybutadien mit 40 % 1,2 Gehalt

3) cis 1,4 Polybutadien

Mischung A ließ sich problemlos verarbeiten, Mischung B und C ließen sich dagegen nur unter großen Schwierigkeiten, wie z.B. großes Beuteln, Ablösen von der Walze und bei stark verlängerter Mischzeit herstellen.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Vulkanisate sind den Vergleichspolymeren wie die Versuche zeigen überlegen.

Le A 17 595

- 12 -

809821/0467

ORIGINAL INSPECTED

